

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-311036

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

C09D151/06  
C08F 4/62  
C08F255/02  
C09D 5/00  
// C09J 5/00  
C09J151/06

(21)Application number : 2000-127054

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 27.04.2000

(72)Inventor : SAITO TADAO  
TOKITA TAKU

## (54) COATING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating which gives non-tacky coating films and has good low temperature heat sealability as an adhesive and exhibits good adhesion to polyolefins as a primer and a raw material for coatings.

SOLUTION: This coating obtained by dissolving or dispersing a propylenic elastomer graft-modified with a polar monomer in an organic solvent, characterized in that the graft-modified propylenic elastomer is obtained by graft-modifying 0.1 to 15 wt.% of the polar monomer to a propylenic elastomer which has a  $[\eta]$  of 0.1 to 12 dl/g and a Mw/Mn of  $\leq 3$  and contains 1-butene and ethylene wherein the 1-butene is contained in larger amount than that of the ethylene.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

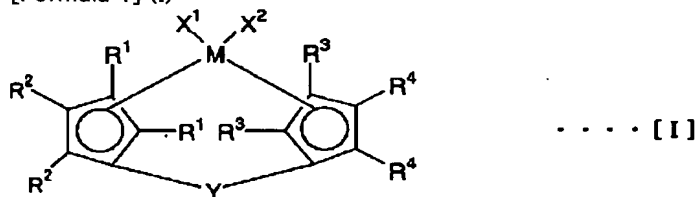
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

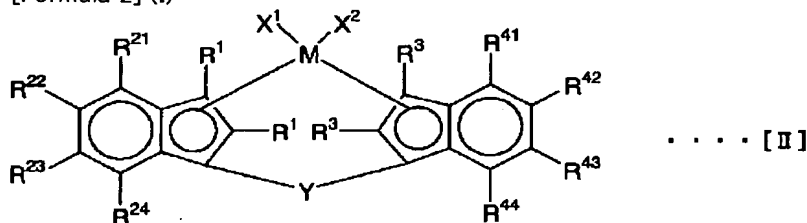
[Claim 1] In the coating agent from which it dissolves or distributes and the propylene system elastomer by which graft denaturation was carried out becomes an organic solvent by the polar monomer This denaturation propylene system elastomer the unit guided from the (1) and (a) propylene 50 - 93-mol %, (b) The unit guided from 50 mols and 5 - (c) ethylene in the unit guided from 1-butene is contained at 2 - 40-mol % of a rate. And there are more rates of the unit drawn from 1-butene than the rate of the unit drawn from ethylene. (2) The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135 degrees C and a decalin is 0.1 - 12 dl/g. (3) Coating agent characterized by carrying out 0.1-15 mass % graft denaturation of the polar monomer at the propylene system elastomer (I) whose molecular weight distribution (Mw/Mn) by gel permeation chromatography (GPC) are three or less.

[Claim 2] A propylene system elastomer [A] The transition-metals compound expressed with a formula [I], and [Formula 1] (I)



It is the transition-metals atom of IVa, Va, and a VIa group. M — the [ periodic table ] — R1, R2, and R3 And R4 A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, Are the halogenated hydrocarbon radical, the silicon content radical, the oxygen content radical, the sulfur content radical, nitrogen content radical, or the Lynn content radical of carbon numbers 1-20, and a part of radical which adjoins mutually joins together. The ring may be formed with the carbon atom which those radicals combine, and it is X1. And X2 It may be mutually the same or you may differ. A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, They are a silicon content radical, an oxygen content radical, or a sulfur content radical. Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, The divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a divalent silicon content radical, A divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR5-, -P(R5)-, and -P (O) and (R5)-, -BR5-, or -AlR5-, however R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and halogenated hydrocarbon radical [ of carbon numbers 1-20 ]. [B] [B-1] organoaluminium compound, [B-2] organic aluminum oxy compound, And under existence of the catalyst for olefin polymerization containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of a compound which reacts with [B-3] transition-metals compound [A], and forms an ion pair The coating agent according to claim 1 characterized by being manufactured by carrying out copolymerization of the ethylene to a propylene and 1-butene.

[Claim 3] A propylene system elastomer [A] The transition-metals compound expressed with a formula [II], and [Formula 2] (I)



(M, R1, R3, X1, X2, and Y) Are the same as the definition of a formula [I]. R21-R24, and R41-R44 A hydrogen atom, the substituent which it is the alkyl group of a halogen atom and carbon numbers 2-6 or the aryl group of carbon numbers 6-16, and this alkyl group or aryl group may be permuted by the halogen atom or the organic silyl radical, and adjoined may form the ring. [B] [B-1] organoaluminium compound, [B-2] organic aluminum oxy compound, And under existence of the catalyst for olefin polymerization containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of a compound which reacts with [B-3] transition-metals compound [A], and forms an ion pair The coating agent according to claim 1 or 2 characterized by being manufactured by carrying out copolymerization

of the ethylene to a propylene and 1-butene.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a coating agent more useful as a coating, a primer, and adhesives in a detail about a non-chlorine-based coating agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The resin distribution object of denaturation polypropylene is proposed as adhesives of the polypropylene of a difficulty adhesive property, and metals, such as aluminum, (JP,63-12651,A). However, this had the fault that heat-sealing temperature was high.

[0003] In order that this invention persons may lower the heat-sealing temperature of this resin distribution object (a) Less than 70% 50% or more, the degree of crystallinity which the melting point measured by differential thermal analysis measured with 120 degrees C or more 160 degrees C or less and the (b) X-ray diffraction method (c) Limiting viscosity  $[\eta]$   $0.3 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-2}$  ml/g, (d) The content of unsaturated carboxylic acid or its anhydride is 0.1 - 10 % of the weight. Unsaturated carboxylic acid or its anhydride a part or the denaturation polypropylene by which the graft was all carried out The fine particles of the denaturation polypropylene obtained by carrying out evaporation to dryness of the resin distribution object distributed by the solid state to a hydrocarbon system solvent in ordinary temperature proposed that it was useful as a coating or adhesives (JP,3-91514,A).

[0004] this invention persons proposed using the propylene system elastomer which the melting point measured by differential thermal analysis becomes from an alpha olefin with a carbon numbers [ a propylene and four or more carbon numbers ] of less than 100 degrees C as denaturation polypropylene, in order to lower heat-sealing temperature further (JP,4-363372,A).

[0005] Although the propylene system elastomer of said low-melt point point was manufactured using the solid-state-like titanium system catalyst which consists of solid-state-like titanium and alkylaluminum, generally, its molecular weight distribution were large and it had troubles, like it is sticky when it is made a paint film.

[0006] On the other hand, in addition to good adhesion with polypropylene, chlorination polypropylene and its denaturation object have mainly been used as polyolefine especially the primer for polypropylene paint, or a coating from the point which can form membranes at the temperature below the melting point of polypropylene. However, use of the chlorine-based compound which spoils the work environment at the time of manufacture or disposal processing also had the difficulty of the judgment at the time of it not being found and recycling polyolefine mold goods, and the problem of chlorine compound mixing in dust from the rise of an environmental problem in recent years.

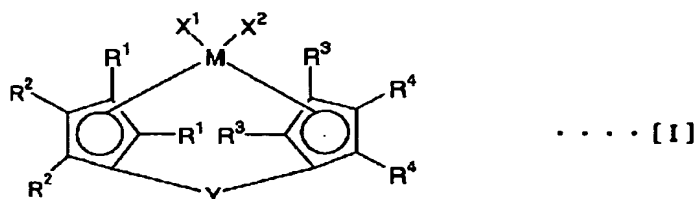
[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at solving the above troubles, does not have stickiness of a paint film as adhesives, is specifically excellent in especially low-temperature heat-sealing nature, and though it is a non-chlorine system as a primer and a coating raw material, it is to offer the coating agent containing polyolefines, such as polypropylene, and the denaturation propylene system elastomer which has good adhesion.

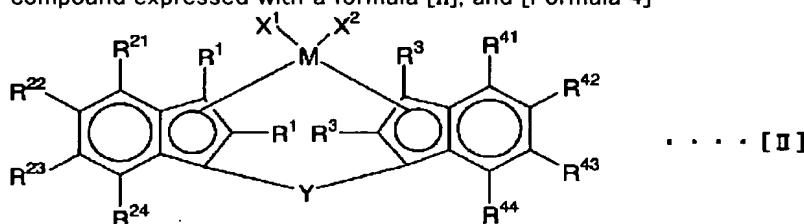
[0008]

[Means for Solving the Problem] The coating agent of this invention consists of the graft denaturation propylene system elastomers and organic solvents of a polar monomer. That is, it sets to the coating agent from which it dissolves or distributes and the propylene system elastomer by which graft denaturation was carried out becomes an organic solvent by the polar monomer, and the coating agent of this invention is [0009]. A denaturation propylene system elastomer the unit guided from the (1) and (a) propylene 50 - 93-mol %, (b) The unit guided from 50 mols and 5 - (c) ethylene in the unit guided from 1-butene is contained at 2 - 40-mol % of a rate. And there are more rates of the unit guided from 1-butene than the rate of the unit guided from ethylene. (2) The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135 degrees C and a decalin is  $0.1 - 12$  dl/g. (3) The molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) by gel permeation chromatography (GPC) are the coating agents characterized by carrying out 0.1-15 mass % graft denaturation of the polar monomer at the propylene system elastomer (I) which is three or less.

[0010] For desirable this invention, a propylene system elastomer (I) is [A]. The transition-metals compound expressed with a formula [I], and [Formula 3]



M — the [ periodic table ] — the transition-metals atom of IVa, Va, and a VIa group — it is — R1 — R2 and R3 And R4 A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, Are the halogenated hydrocarbon radical, the silicon content radical, the oxygen content radical, the sulfur content radical, nitrogen content radical, or the Lynn content radical of carbon numbers 1-20, and a part of radical which adjoins mutually joins together. The ring may be formed with the carbon atom which those radicals combine, and it is X1. And X2 It may be mutually the same or you may differ. A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, They are a silicon content radical, an oxygen content radical, or a sulfur content radical. Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, The divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a divalent silicon content radical, A divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR5-, -P(R5)-, and -P (O) and (R5)-, -BR5-, or -AlR5-, however R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and halogenated hydrocarbon radical [ of carbon numbers 1-20 ]. [0011] [B] It is the coating agent characterized by being manufactured by carrying out copolymerization of a propylene, 1-butene, and the ethylene to the bottom of existence of the catalyst for olefin polymerization containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of [B-1] organoaluminium compound, a [B-2] organic aluminum oxy compound, and a compound that reacts with [B-3] transition-metals compound [A], and forms an ion pair. [0012] Moreover, for desirable this invention, a propylene system elastomer (I) is [A]. The transition-metals compound expressed with a formula [II], and [Formula 4]



(M, R1, R3, X1, X2, and Y) Are the same as the definition of a formula [I]. R21-R24, and R41-R44 A hydrogen atom, the substituent which it is the alkyl group of a halogen atom and carbon numbers 2-6 or the aryl group of carbon numbers 6-16, and this alkyl group or aryl group may be permuted by the halogen atom or the organic silyl radical, and adjoined may form the ring. [0013] [B] It is the coating agent characterized by being manufactured by carrying out copolymerization of a propylene, 1-butene, and the ethylene to the bottom of existence of the catalyst for olefin polymerization containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of [B-1] organoaluminium compound, a [B-2] organic aluminum oxy compound, and a compound that reacts with [B-3] transition-metals compound [A], and forms an ion pair. [0014]

[Embodiment of the Invention] The denaturation propylene system elastomer of this invention carries out graft denaturation of the polar monomer, and is obtained by the propylene system elastomer (I) which carries out the following.

[0015] (1) A presentation propylene system elastomer (I) It comes out comparatively. (a) — the unit guided from a propylene — 50 - 93-mol % — desirable — 60 - 90-mol % — more — desirable — 70 - 90-mol % — It comes out comparatively. (b) — the unit guided from 1-butene — 5 - 50-mol % — desirable — 7 - 40-mol % — more — desirable — 10 - 35-mol % — (c) — the unit guided from ethylene — 2 - 40-mol % — desirable — 5 - 35-mol % — more [ more preferably / rate / of % of 7 - 30 mol the unit which comes out comparatively, contains and is guided from a (b)1-butene / of the unit comparatively guided from (c) ethylene ]. The unit further guided from the olefin of another kind may be in a propylene system elastomer (I) by little \*\*\*\* not more than 10 mol % besides said three components.

[0016] (2) Limiting viscosity [eta]

The limiting viscosity [eta] measured in 135 degrees C of a propylene system elastomer (I) and a decalin is 0.5 - 8 dl/g more preferably 0.3 to 10 dl/g 0.1 to 12 dl/g.

[0017] (3) Molecular weight distribution (Mw/Mn)

the molecular weight distribution (Mw/Mn) searched for by the gel permeation chromatography (GPC) of a propylene system elastomer (I) — three or less — it is — desirable — 1.5-3.0 — it is 1.5-2.5 more preferably.

[0018] (4) The melting point Tm called for by the differential scanning calorimeter of a melting point Tm propylene system elastomer (I) is 100 degrees C or less preferably, and is 85 degrees C or less more preferably. You may be what cannot measure the melting point.

[0019] (5) The degree of crystallinity measured by the X-ray diffraction method of a degree-of-crystallinity

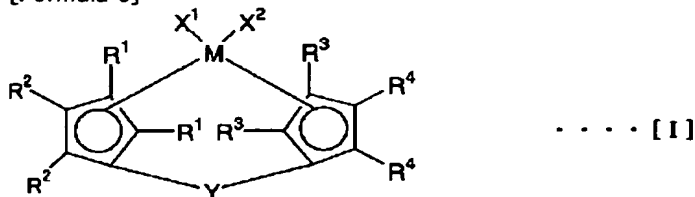
propylene system elastomer (I) is 45% or less preferably 60% or less.

[0020] Propylene system elastomer (I) [A] The transition-metals compound shown by the formula [I], [B] It reacts with [B-1] organoaluminum compound, [B-2] organic aluminum oxy compound, and the [B-3] aforementioned transition-metals compound [A]. It is manufactured by carrying out copolymerization of a propylene, 1-butene, and the ethylene to the bottom of existence of the catalyst for olefin polymerization containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of a compound which forms an ion pair.

[0021] A transition-metals compound [A] is shown by the general formula [I].

[0022]

[Formula 5]



[0023] M — the [ periodic-table ] — it is the transition-metals atom of IVa, Va, and a VIa group, and it is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, and a tungsten, is titanium, a zirconium, and a hafnium preferably, and, specifically, is a zirconium especially preferably.

[0024] R1, R2, and R3 And R4 You may differ, even if mutually the same, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a silicon content radical, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, or the Lynn content radical. Moreover, the ring may be formed with the carbon atom which a part of radical which adjoins mutually combines, and those radicals combine. In addition, R1 displayed two pieces at a time, respectively, R2 </SUP>, and R3 And R4 In case these join together and a ring is formed, it is shown that joining together in the combination of the same notations is desirable, for example, it is R1. R1 It is shown that it is desirable to form a ring unitedly.

[0025] R1 If it carries out, a hydrogen atom, a methyl group, the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6, an aryl group, etc. are desirable, and especially a methyl group and the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6 are desirable. R2 And R4 If it carries out, a hydrogen atom and a hydrocarbon group are [ among these ] desirable, and especially a hydrogen atom is desirable. R3 \*\*\*\*\* — the hydrocarbon group which may be permuted by the halogen atom and the silicon content radical is desirable, and the 2nd class or the 3rd class alkyl group of carbon numbers 3-20, or an aryl group is desirable especially.

[0026] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl, 1, 2-dimethyl propyl, 2, 3-dimethyl butyl, Isopentyl, t-pentyl, neopentyl one, cyclopentyl, iso hexyl, n-hexyl, cyclohexyl, 4-methylcyclohexyl, octyl, Alkyl groups, such as nonyl, dodecyl, eye KOSHIRU, norbornyl, and adamantyl, Alkenyl radicals, such as vinyl, propenyl, and cyclohexenyl, benzyl, Arylated alkyl radicals, such as phenylethyl, phenylpropyl, and tolyl ethyl, Phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, Propyl phenyl, a biphenyl, alpha- or beta-naphthyl, methyl naphthyl, Anthracenyl, phenan tolyl, benzyl phenyl, pyrenyl, acenaphtyl, Aryl groups, such as phenalenyl, ASEAN TORIRENIRU, tetrahydro naphthyl, indanyl, and biphenyl, etc. are mentioned, and the radical by which these hydrocarbon groups were permuted by the halogen atom as a halogenated hydrocarbon radical is mentioned.

[0027] The radical by which the hydrogen atom of condensed ring radicals, such as the benzene ring, a naphthalene ring, an acenaphthene ring, and an indene ring, and a condensed ring radical was permuted by the methyl group, the ethyl group, the propyl group, and butyl as a ring which these hydrocarbon groups combine and form is mentioned. Furthermore, the hydrocarbon group may be permuted by the halogen atom.

[0028] As a silicon content radical, mono-hydrocarbon permutation silyl, such as methyl silyl and phenyl silyl, JI hydrocarbon permutation silyl, such as dimethylsilyl and diphenyl silyl, trimethylsilyl, Triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, Triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, methyl diphenyl silyl, Tori hydrocarbon permutation silyl, such as tritoyl silyl and trinaphthyl silyl, Silicon content substituents, such as silicon permutation aryl groups, such as silicon permutation alkyl groups, such as the silyl ether of hydrocarbon permutation silyl, such as the trimethylsilyl ether, and trimethylsilylmethyl, and trimethyl phenyl, are mentioned.

[0029] As an oxygen content radical, aryl alkoxy groups, such as ant ROKISHI radicals, such as alkoxy groups, such as hydronalium oxy-radical, methoxy, and ethoxy \*\* propoxy and butoxy one, phenoxy, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, phenyl methoxy, and phenylethoxy, etc. are mentioned.

[0030] The sulfur content radical which the oxygen of said oxygenated compound permuted by sulfur as a sulfur content radical, Methyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, phenyl sulfonate, Benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, trimethyl benzyl sulfonate, TORIISO butylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as pentafluoro benzene sulfonate, methyl sulfinatate, Sulfinatate groups, such as phenyl sulfinatate, benzene sulfinatate, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinatate, pentafluoro benzene sulfinatate, and trifluoromethane SURUFINETO, are mentioned.

[0031] As a nitrogen content radical, an arylamino radical or alkyl arylamino radicals, such as alkylamino radicals, such as the amino group, methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and

dicyclohexylamino, phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino, etc. are mentioned.

[0032] Phosphino groups, such as dimethylphosphino and diphenylphosphino, etc. are mentioned as a Lynn content radical.

[0033] X1 And X2 They are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, an oxygen content radical, or a sulfur content radical. As a concrete atom or a radical, it is R1 -R4. What was indicated, and the same thing are mentioned.

[0034] Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, A divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR5-, -P(R5)-, -P(O) and (R5)-, -BR5-, or -AIR5-[ , however R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and halogenated hydrocarbon radical [ of carbon numbers 1-20 ]].

[0035] Specifically, aryl alkylene groups, such as alkylene groups, such as methylene, dimethyl methylene, 1, 2-ethylene, dimethyl -1, 2-ethylene, 1, 2-trimethylene, 1, 4-tetramethylen, 1, 2-cyclo hexylene, 1, and 4-cyclo hexylene, diphenylmethylene, diphenyl -1, and 2-ethylene, etc. are mentioned as a divalent hydrocarbon group. Moreover, the halogenated hydrocarbon radical which halogenated the divalent hydrocarbon group of said carbon numbers 1-20 of chloro methylene etc. is mentioned.

[0036] As a divalent silicon content radical, methyl silylene, dimethyl silylene, Diethyl silylene, JI (n-propyl) silylene, JI (isopropyl) silylene, JI (cyclohexyl) silylene, methylphenyl silylene, diphenyl silylene, Alkyl silylenes, such as JI (p-tolyl) silylene and JI (p-chlorophenyl) silylene, Alkyl aryl silylene, an aryl silylene radical, tetramethyl - Alkyl disilyl, such as 1, 2-disilyl, the tetra-phenyl -1, and 2-disilyl, alkyl aryl disilyl, an aryl disilyl group, etc. are mentioned.

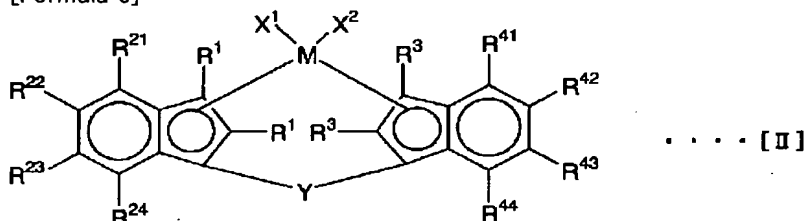
[0037] As a divalent germanium content radical and a divalent tin content radical substituent, the compound which permuted the silicon of said divalent silicon content radical by germanium or tin, respectively is mentioned. A divalent silicon content radical is [ among these ] desirable, and especially desirable things are alkyl silylene, alkyl aryl silylene, and aryl silylene.

[0038] Next, the transition-metals compound [A] expressed with a formula [I] is illustrated. Screw (cyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (indenyl) zirconium dichloride, Screw (fluorenyl) zirconium dichloride, screw (n-propylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (t-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Bis (trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconiumdichloride, Screw (neopentyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (1-cyclopentadienyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(3-methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 4-dimethylcyclopentadienyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl)} zirconium dichloride, etc. are mentioned.

[0039] What is shown by the formula [2] among the transition-metals compounds [A] expressed with a formula [I] is desirable.

[0040]

[Formula 6]



[0041] (M, R1, R3, X1, X2, and Y) Are the same as the definition of a formula [I]. R21-R24, and R41-R44 A hydrogen atom, the substituent which it is the alkyl group of a halogen atom and carbon numbers 2-6 or the aryl group of carbon numbers 6-16, and this alkyl group or aryl group may be permuted by the halogen atom or the organic silyl radical, and adjoined may form the ring.

[0042] As an example, rac-ethylene screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene screw (1-indenyl) zirconium jib ROMIDO A rac-ethylene screw (1-indenyl) dimethyl zirconium, a rac-ethylene screw (1-indenyl) diphenyl zirconium, rac-ethylene screw (1-indenyl) methyl zirconium mono-chloride, A rac-ethylene screw (1-indenyl) zirconium screw (methane sulfonate), A rac-ethylene screw (1-indenyl) zirconium screw (p-toluene sulfonate), A rac-ethylene screw (1-indenyl) zirconium screw (trifluoromethane sulfonate), rac-ethylene screw {1-(4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl)} zirconium dichloride, etc. are illustrated.

[0043] Moreover, rac-dimethyl silylene screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2-methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2-methyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-ethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-n-propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-n-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-s-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-t-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2,7-dimethyl-4-n-pentyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-n-hexyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-cyclohexyl indenyl)} zirconium

dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-methylcyclohexyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-phenylethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-phenyl dichloro methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-chloro methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-trimethyl silylene methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-trimethylsiloxy methyl indenyl)} zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0044] Moreover, rac-diethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (isopropyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (n-butyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (cyclohexyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-t-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-t-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-ethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-tolyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-chlorophenyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0045] moreover, a rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-isopropyl-7-ethyl indenyl)} zirconium — a jib — ROMIDO rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium dimethyl — rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl indenyl)} zirconium methyl chloride, A rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl-1-indenyl)} zirconium (trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-isopropyl-1-indenyl)} zirconium screw (p-phenyl sulfinato) etc. is illustrated.

[0046] Moreover, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-phenyl-4-isopropyl-7-methyl-1-indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl- $\alpha$ -acenaphtho indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4, 5-benzoidindenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4, 6-diisopropyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, etc. are illustrated.

[0047] Moreover, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-( $\alpha$ -naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-( $\beta$ -naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(1-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(2-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(9-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(9-phenan tolyl) indenyl)} zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0048] Moreover, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-fluoro phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(pentafluorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(m-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(o-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(o, p-dichlorophenyl) phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-BUROMO phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(m-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(o-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(o and o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-ethyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-isopropyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-benzyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-biphenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(m-biphenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(p-trimethylsilyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-(m-trimethyl silylene phenyl) indenyl)} zirconium dichloride and a rac-dimethyl silylene screw (2-phenyl-4-phenyl indenyl) —} zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0049] Moreover, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium jib ROMIDO rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium methyl chloride, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium chloride SO<sub>2</sub> Me, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium chloride OSO<sub>2</sub> Me, rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride monochrome (trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (p-toluene sulfonate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (methyl sulfonate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoromethane sulfinate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoroacetate), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride (n-butoxide), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (n-butoxide), rac-dimethyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride (phenoxide) etc. is illustrated.

[0050] Moreover, rac-methylenebis {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} dichloride, rac-ethylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diisopropyl silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-G (n-butyl) silylene screw {1- (2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dicyclohexyl



[0056] Moreover, rac-methylphenyl silylene screw [1- (2-ethyl-4-phenyl indenyl)] zirconium dichloride, rac-

methylphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(9-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(9-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(9-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(9-phenan tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(4-BIFERINIRU) indenyl)} zirconium dichloride, a rac-diphenyl silylene screw {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)}, etc. are illustrated.

[0057] Furthermore, rac-methylenebis {1- (2-ethyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylenebis {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-ethylene screw {1- (2-ethyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-ethylene screw {1- (2-n-propyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene ethylene screw {1- (2-ethyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, a rac-dimethylgermirene ethylene screw — {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl) zirconium dichloride —} rac-dimethylgermirene ethylene screw {1- (2-n-propyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREMBISU {1- (2-ethyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREMBISU — {1- (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl) zirconium dichloride —} rac-dimethyl SUTANIREMBISU {1- (2-ethyl-4- (9-phenan tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREMBISU {1- (2-n-propyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, etc. are illustrated.

[0058] In this invention, the transition-metals compound [A] which transposed the zirconium to titanium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, and a tungsten can also be used in said compound. Although a transition-metals compound [A] is usually used as a catalyst component for olefin polymerization as racemic modification, an R form or a smooth S form can also be used for it. It can also be used combining a transition-metals compound [A].

[0059] In this invention, at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with [B-1] organoaluminium compound, [B-2] organic aluminum oxy compound, and the [B-3] aforementioned transition-metals compound [A], and forms an ion pair as a compound [B] (henceforth a component [B]) which may activate a transition-metals compound [A] are used.

[0060] [B-1] organoaluminium compound used in this invention is for example, the following formula. It is shown by [III].

$R_1 n AlX_{3-n}$  — [III] ( $R_1$  is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12, X is a halogen atom or a hydrogen atom, and n is 1-3.)

[0061] Formula It sets to [III] and is  $R_1$ . Although it is the hydrocarbon group, for example, the alkyl group, cycloalkyl radical, or aryl group of carbon numbers 1-12, specifically, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a pentyl radical, a hexyl group, an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, a tolyl group, etc.

[0062] As an organoaluminium compound [B-1], the following compounds are specifically mentioned.

Trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, trioctyl aluminum, and Tori (2-ethylhexyl) Aluminum, Alkenyl aluminum, such as trialkylaluminums, such as tridecyl aluminium, and isoprenyl aluminum, Dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminium chloride, diisopropyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride and dimethyl aluminum bromide, Methylaluminium sesquichloride, ethylaluminium sesquichloride, Isopropylaluminium sesquichloride, butyl aluminum sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as ethylaluminiumsesquibromide, Methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, isopropyl aluminum dichloride, ethyl aluminum — a jib — alkylaluminum hydrides, such as alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, a diethyl aluminum hydride, and a diisobutyl aluminum hydride, etc. are illustrated.

[0063] Moreover, as an organoaluminium compound [B-1], the compound shown by the following formula [IV] can also be used.

$R_1 n AlY_{3-n}$  — [IV]

( $R_1$  is the same as the above, and Y is -OR2. A radical and 33 -OSi R) - They are 42-OAIR - 52 NR(s) and 63 -Si R, or 82 -N(R7) AIR(s). n is 1-2 and is R2, R3, and R4. And R8 Methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc. — it is — R5 a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a phenyl group, a trimethylsilyl radical, etc. — it is — R6 And R7 They are a methyl group, an ethyl group, etc.

[0064] Specifically, the following compound is illustrated.

(1)  $R_1 n$  aluminum(OR2)3-n The compound expressed, for example, a dimethyl aluminum methoxide, Diethyl aluminum ethoxide, a diisobutyl aluminum methoxide, etc., (2)  $R_1 n$  aluminum(OSiR2)3-n The compound expressed, for example, Et2aluminum, (OSiMe3) 2 aluminum (OSiMe3), 2 (iso-Bu) aluminum (OSiEt3), etc., (iso-Bu) (3) The compound expressed with  $R_1 n$  aluminum(OAIR42)3-n for example, Et2AlOAlEt2 and 2 (iso-Bu) AlOAl (iso-Bu)2 etc. — (4) The compound expressed with  $R_1 n$  aluminum(NR52)3-n For example, Me2 AlNEt2, Et2 AlNHMe, and Me2 AlNHET, Et2 AlN (SiMe3)2 and 2(iso-Bu) AlN (SiMe3)2 etc. — (5) The compound expressed with  $R_1 n$  aluminum (SiR63)3-n for example, 2(iso-Bu) AlSiMe3 etc. — the compound expressed with (6)  $R_1 n$  aluminum(N(R7) AIR82)3-n, for example, Et2 AlN, (Me) AlEt2 and 2 (iso-Bu) — AlN (Et) aluminum (iso-Bu)2 etc. is mentioned.

[0065] Among these, the compound shown by formula R13aluminum and formula  $R_1 n$  aluminum(OR2)3-n and  $R_1 n$  aluminum(OAIR42)3-n is desirable, and it is  $R_1$ . The compound which is an isoalkyl group is desirable.

[0066] It can also use combining these. In [B-2] organoaluminium compound used by this invention, you may be the organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be aluminoxane of well-known benzene fusibility,

and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A.

[0067] Aluminosilicate can be manufactured by the following approach.

(1) How to make organoaluminum compounds, such as trialkylaluminum, add and react to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination.

(2) How to make water, ice, and a steam act on organoaluminum compounds, such as trialkylaluminum, directly in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminum compounds, such as trialkylaluminum, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

[0068] In addition, aluminosilicate may contain a little organic metal component. Moreover, after distillation removes a solvent or an unreacted organoaluminum compound from the collected solution of the aforementioned aluminosilicate, you may remelt to a solvent.

[0069] As an organoaluminum compound used in case aluminosilicate is prepared, what was shown as said organoaluminum compound [B-1], and the same thing are mentioned. Trialkylaluminum and tricyclohexyl aluminum are especially specifically desirable. Two or more sorts can also be used combining an organoaluminum compound [B-1].

[0070] As a solvent used for manufacture of aluminosilicate, the halogenide of petroleum fractions, such as alicyclic group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, and an OKUTA decane, a cyclopentane, a cyclohexane, cyclooctane, and methylcyclopentane, a gasoline, kerosene, and gas oil, or said aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon and an alicyclic group hydrocarbon, division, a chlorination object, a bromination object etc. be mentioned. In addition, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon is desirable especially among these solvents.

[0071] Moreover, aluminum component which dissolves in 60-degree C benzene is 2% or less especially preferably 5% or less preferably 10% or less in aluminum atom conversion, and the organic aluminum oxy compound of benzene insolubility used by this invention is insolubility or poor solubility to benzene.

[0072] The solubility over the benzene of such an organic aluminum oxy compound After suspending the organic aluminum oxy compound equivalent to aluminum of a 100mg atom with 100ml benzene, After mixing at 60 degrees C under stirring for 6 hours, a G-5 with jacket glass filter is used. It is the solid-state section which filtered at 60 degrees C at the time of heat, and was separated on the filter Benzene 50cm<sup>3</sup> [ 60-degree C ] It asks by measuring the abundance (x millimol) of aluminum atom which exists in all filtrate after using and washing 4 times (x%).

[0073] In this invention, the Lewis acid, ionicity compound, and carborane compound which were indicated by JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, JP,3-207704,A, US-No. 547718 official report, etc. can be mentioned as a compound [B-3] which reacts with the transition-metals compound [A] used in case the catalyst for olefin polymerization is formed, and forms an ion pair.

[0074] concrete — as Lewis acid — triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, MgCl<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub> etc. — it is mentioned.

[0075] As an ionicity compound, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetra n-butyl ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU-tetrapod (pentafluorophenyl) borate, etc. are mentioned.

[0076] As a carborane compound, dodecaborane, 1-KARUBA undeca borane, bis-n-butyl ammonium (1-KARUBA undeca) borate, Tetra n-butyl ammonium (7, 8-JIKARUBA undeca) borate, Tetra n-butyl ammonium (trideca hydride-7-KARUBA undeca) borate, etc. are mentioned.

[0077] Two or more sorts of these can be combined, and can also be used. In this invention, it can also be used as a compound [B] which can activate a transition-metals compound [A] combining the above components [B-1], [B-2], and [B-3].

[0078] The catalyst for olefin polymerization can be prepared by mixing an aforementioned transition-metals compound [A] and an aforementioned component [B] in an inert hydrocarbon solvent or an olefin solvent.

[0079] As an inert hydrocarbon solvent used for preparation of the catalyst for olefin polymerization, petroleum fractions or such mixture, such as halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as alicyclic group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and hexadecane, a cyclopentane, a cyclohexane, methylcyclopentane, and cyclooctane, benzene, toluene, and a xylene, ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, a gasoline, kerosene, and gas oil etc. can be used, for example.

[0080] each [ these ] component to a catalyst — preparing — facing — a transition-metals compound [A] — about 10<sup>-5</sup>-10<sup>-2</sup> a mol / m<sup>3</sup> (polymerization volume) — desirable — 10<sup>-4</sup> to 5x10 mols/m<sup>3</sup> Using in an amount is desirable.

[0081] the atomic ratio (aluminum/transition metals) of ARUMINIUM in a component [ as opposed to / when [B-1] and/or [B-2] are used as a component [B] / the transition metals of a transition-metals compound [A] ] [B] — usually — 10-10000 — it is preferably used in the amount of 20-5000. When [B-2] is used together with this [B-1], it is desirable to use atomic ratio [ of the atomic ratio [aluminum-1] of ARUMINIUM in [B-1] and the atomic ratio [aluminum-2] of ARUMINIUM in [B-2] ] [aluminum-1]/[aluminum-2] for 0.02-3, and a pan in the amount used as 0.05-

1.5.

[0082] moreover — the case where [B-3] is used as a component [B] — the mole ratio ([A] / [B-3]) of a transition-metals compound [A] and a component [B-3] — usually — 0.01-10 — it is preferably used in the amount of 0.01-5.

[0083] Said each component may be contacted in curing units, and after it carries out contact mixing beforehand, it may be added to curing units. When making it contact beforehand, -50-150 degrees C, each component is -20-120 degrees C in temperature, and can usually be contacted preferably for 5 minutes to 25 hours for 1 minute to 50 hours. Moreover, mixed temperature may be changed at the time of contact.

[0084] The catalysts for olefin polymerization used by this invention may be said component [A] and a catalyst for solid-state-like olefin polymerization of [B] with which either was supported by granularity or the particle-like solid-state (support) at least.

[0085] Support may be inorganic support or may be organic support. as inorganic support — a porosity oxide — desirable — for example, Si O<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub> etc. — it can use. As organic support, a polymer or a copolymer etc. which uses the alpha olefin of the carbon numbers 2-14, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, or styrene, and a vinyl cyclohexane as a principal component can be used, for example.

[0086] Moreover, the olefin polymerization catalyst used by this invention can also be used, after carrying out precuring of the olefin to each aforementioned catalyst component and preparing a precuring catalyst. As an olefin used for precuring, although olefins, such as a propylene, ethylene, and 1-butene, are used, it can also use combining these and other olefins.

[0087] In addition, in this invention, the catalyst for olefin polymerization can be prepared and faced and the water as other useful components, for example, a catalyst component, etc. can be included in olefin polymerization besides each above component.

[0088] The propylene system elastomer of this invention can be manufactured by carrying out copolymerization of a propylene, 1-butene, and the ethylene to the bottom of existence of the above catalysts for olefin polymerization, so that it may finally become the aforementioned presentation ratio.

[0089] A polymerization can be carried out by either liquid phase polymerization methods, such as a suspension polymerization and solution polymerization, or the vapor-phase-polymerization method. By the liquid phase polymerization method, the same thing as the inert hydrocarbon solvent used on the occasion of catalyst preparation mentioned above can be used, and a propylene can also be used as a solvent.

[0090] In case a polymerization is carried out by the suspension-polymerization method, -50-100 degrees C is 0-90 degrees C in temperature preferably, and in case it carries out according to solution polymerization, 0-250 degrees C is preferably performed at the temperature of 20-200 degrees C. the time of carrying out by the vapor phase polymerization — 0-120 degrees C — desirable — the temperature of 20-100 degrees C, and ordinary pressure — it carries out under the pressure of ordinary pressure -4.9MPa preferably 9.80 MPa.

[0091] The polymerization is possible in both a batch process half-continuous system and continuous system.

Furthermore, it can divide into two or more steps where polymerization conditions differ, and a polymerization can also be performed. The molecular weight of the propylene system elastomer obtained can be adjusted by making hydrogen exist in a polymerization system, or changing polymerization temperature and the polymerization pressure force.

[0092] In this invention, in order to obtain a denaturation propylene system elastomer, graft denaturation of the polar monomer is carried out at a propylene system elastomer. As a polar monomer, although a hydroxyl-group content ethylene nature unsaturated compound, an amino-group content ethylene nature unsaturated compound, an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound, unsaturated carboxylic acid, its anhydride and its derivative, a vinyl ester compound, a vinyl chloride, etc. can be mentioned, unsaturated carboxylic acid and especially its anhydride are desirable.

[0093] As a hydroxyl-group content ethylene nature unsaturated compound For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycerol monochrome (meta) acrylate, Pentaerythritol monochrome (meta) acrylate, trimethylol propane monochrome (meta) acrylate, Tetra-methylol ethane monochrome (meta) acrylate, butanediol monochrome (meta) acrylate, Hydroxyl-group content (meta) acrylic ester, such as polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate and 2-(6-hydronalium hexanoyloxy) ethyl acrylate, And 10-undecene-1-oar, 1-octene-3-oar, 2-methanol norbornene, hydroxystyrene, N-methylol acrylamide, 2-(meta) AKUROIUOKISHI ethyl acid phosphate, glycerol monoallyl ether, allyl alcohol, ant ROKISHI ethanol, 2-butene-1, 4-diol, glycerol monoalcohol, etc. can be mentioned.

[0094] The vinyl system monomer which has at least one kind of an amino group or a permutation amino group which is expressed with a bottom type as an amino-group content ethylene nature unsaturated compound can be mentioned.

- NR7 R8- (R7 — a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group — it is — R8 — a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 — desirable — the alkyl group of carbon numbers 1-8, and carbon numbers 8-12 — it is the cycloalkyl radical of 6-9 preferably.) In addition, the aforementioned alkyl group and a cycloalkyl radical may have a substituent further.

[0095] As an amino-group content ethylene nature unsaturated compound For example, acrylic-acid (meta) aminomethyl, acrylic-acid (meta) propyl aminoethyl, Dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic-acid (meta) aminopropyl, The alkyl ester system derivative of acrylic acids, such as methacrylic-acid phenyl aminomethyl and

methacrylic-acid cyclohexylamino ethyl, or a methacrylic acid, Vinyl amine system derivatives, such as N-vinyl diethylamine and N-acetyl vinyl amine, Acrylamide, methacrylamide, N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Imide, such as acrylamide system derivatives, such as N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, p-amino hexyl succinimid, and 2-aminoethyl succinimid, can be mentioned.

[0096] As an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound, the monomer which has the unsaturated bond radical and at least one or more epoxy groups in which a polymerization is possible is used into 1 molecule. As an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound For example, the glycidyl ester of unsaturated carboxylic acid, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, Or a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, a tetrahydrophthal acid, An itaconic acid, a citraconic acid, the en DOSHI sault bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en -2, 3-dicarboxylic acid (NAJIKKU acid TM), The monoglycidyl ester of partial saturation dicarboxylic acid, such as the en DOSHI sault bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2-methyl -2 and 3-dicarboxylic acid (methyl NAJIKKU acid TM), (carbon numbers 1-12 of the alkyl group in the case of monoglycidyl ester), The alkyl glycidyl ester of p-styrene carboxylic acid, allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, A 3, 4-epoxy-1-butene, 3, and 4-epoxy-3-methyl-1-butene, 3, 4-epoxy-1-pentene, 3, 4-epoxy-3-methyl-1-pentene, 5, a 6-epoxy-1-hexene, vinylcyclohexene monoxide, etc. can be mentioned.

[0097] As unsaturated carboxylic acid, unsaturated carboxylic acid or these derivatives (for example, an acid anhydride, acid halide, an amide, imide, ester, etc.), such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a tetrahydrophthal acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, norbornene dicarboxylic acid, the bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en -5, and 6-dicarboxylic acid, can be mentioned, for example.

[0098] As these derivatives, for example Chlorination MARENIRU, MARENIRU imide, A maleic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, tetrahydro phthalic anhydride, The bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en -5, 6-dicarboxylic acid anhydride, Maleic-acid dimethyl, maleic-acid monomethyl, a diethyl maleate, Diethyl fumarate, dimethyl itaconate, citraconic-acid diethyl, tetrahydrophthal acid dimethyl, The bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en -5, 6-dicarboxylic acid dimethyl, A hydroxyethyl (meta) chestnut rate, hydroxypropyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, methacrylic-acid aminoethyl, methacrylic-acid aminopropyl, etc. can be mentioned.

[0099] As a vinyl ester compound, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, n-butyric acid vinyl, isobutyric-acid vinyl, vinyl pivalate, caproic-acid vinyl, parser tick acid vinyl, lauryl acid vinyl, stearin acid vinyl, benzoic-acid vinyl, salicylic-acid vinyl, cyclohexane-carboxylic-acid vinyl, etc. can be mentioned, for example.

[0100] A polar monomer can be used by independent or plurality. moreover, a polar monomer — a propylene system elastomer (I) — receiving — 0.1 - 15-mol % — desirable — 0.5 - ten-mol % — graft denaturation is carried out.

[0101] It can consider as the approach of carrying out graft denaturation of at least one sort of polar monomers chosen from a polar monomer, and various approaches can be mentioned to a propylene system elastomer (I). For example, dissolve a propylene system elastomer (I) in an organic solvent, and heating fusion of the approach and propylene system elastomer (I) which it adds [ elastomer ], and heat, stir and carry out graft denaturation of a polar monomer and the radical polymerization initiator is carried out. A polar monomer and a radical polymerization initiator are added to the melt obtained. The approach, propylene system elastomer (I) which stir and carry out graft denaturation, How to carry out graft denaturation, while mixing a polar monomer and a radical polymerization initiator beforehand, supplying the mixture obtained to an extruder and carrying out heating kneading, After infiltrating into a propylene system elastomer (I) the solution which comes to dissolve a polar monomer and a radical polymerization initiator in an organic solvent, it can heat to it to the highest temperature which a propylene system elastomer (I) does not dissolve, and the approach of carrying out graft denaturation etc. can be mentioned to it.

[0102] As for especially graft denaturation temperature, it is desirable that it is 80-200 degrees C 50 degrees C or more, and reaction time is about 1 - 10 hours. Although any of a batch process and continuous system are sufficient as a reaction method, in order to carry out graft denaturation to homogeneity, its batch process is more desirable.

[0103] Although this polymerization initiator is good anything if the reaction of a propylene system elastomer (I) and a polar monomer is promoted when performing graft denaturation using a radical polymerization initiator, organic peroxide, especially organic per ester are desirable.

[0104] Specifically Benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide, Dicumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (peroxy benzoate) hexyne - 3, 1, 4-screw (t-butylperoxy isopropyl) benzene, Lauroyl peroxide, t-butyl pel acetate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butylperoxy) hexyne - 3, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butyl peroxide) hexane, t-butyl benzoate, t-butyl pel phenyl acetate, t-butyl pel iso butyrate, There are t-butyl pel-s-octoate, t-butyl pel pivalate, cumyl pel pivalate, and t-butyl pel diethyl acetate, in addition an azo compound, for example, azobis isobutyl nitril, and dimethyl azo isobutyl nitril are mentioned.

[0105] It is dicumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, and 5-dimethyl then among these. - 2, 5-JI (t-butylperoxy) hexyne - Dialkyl peroxide, such as 3, 2, 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butylperoxy) hexane, 1, and 4-screw (t-butylperoxy isopropyl) benzene, is desirable.

[0106] A radical polymerization initiator is preferably used in the amount of 0.001 - 10 weight section extent to the propylene system (elastomer I) 100 weight section. Although the inside of an organic solvent or a non-solvent can perform graft denaturation as aforementioned, since the constituent which dissolved the denaturation propylene system elastomer in the organic solvent in this invention is used as adhesives etc., remaining as it is or when it reacts in an organic solvent, and graft denaturation is performed, without adding the organic solvent of congener or other type further, and using an organic solvent, an organic solvent is added anew, a graft product is dissolved, and it considers as adhesives etc.

[0107] In addition to the time of graft denaturation, or denaturation back, as an organic solvent for making adhesives etc. form Although not limited especially, for example Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and a xylene, Aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, an octane, and Deccan, a cyclohexane, Alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexene and a methylcyclohexane, a methanol, Ethanol, isopropyl alcohol, a butanol, a pentanol, Alcohol, such as a hexanol, a propanediol, and a phenol, an acetone, Non [ methyl-isobutyl-ketone, methyl-ethyl-ketone, pentanone and hexa ] Ketone solvent, such as an isophorone and an acetophenone, methyl Cellosolve, Halogenated hydrocarbon, such as ester, such as Cellosolve, such as ethyl Cellosolve, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl propionate, and formic-acid butyl, trichloroethylene, dichloro ethylene, and chlorobenzene, etc. can be mentioned. In this, aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and ketones are desirable. These may be independent one sort or may be combined two or more sorts.

[0108] Although the concentration of the coating agent containing a denaturation propylene system elastomer changes also with classes of a denaturation propylene system elastomer and solvent, it is desirable to consider as 5 - 4x10<sup>3</sup> mPa-s extent by solid content concentration with the solution viscosity by three to 50 mass % and the Brookfield viscometer in respect of the workability in an adhesion process.

[0109] In the range which does not spoil the purpose of invention in the coating agent of this invention, a well-known pigment, a bulking agent, a stabilizer, and other compounding agents can be blended with arbitration in itself.

[0110] When a denaturation propylene system elastomer does not dissolve in a solvent although what is necessary is just to mix a denaturation propylene system elastomer to a solvent in order to manufacture the coating agent of this invention, it is desirable to distribute a detailed particle by carrying out. That is, after adding a denaturation propylene system elastomer to a solvent, heat, it is made to dissolve completely and subsequently this solution is cooled, and a denaturation propylene system elastomer is atomized and is deposited. It is important to set up a solvent presentation so that it may deposit at 60-100 degrees C beforehand, and to adjust preferably 1-20 degrees C /of average cooling rates in the meantime in 2-10 degrees C /an hour in an hour. Or it may dissolve only in a parent solvent, after the deposit to a parent solvent is completed, a poor solvent may be added, and you may deposit further.

[0111] The coating agent of this invention is especially used effectively also as the adhesives for PTP, the adhesives for a lamination, the raw material for coatings, or a primer raw material, in order to show the outstanding adhesion and adhesion ability as adhesives and the heat-sealing agent of metals, polyolefines or a metal, and polyolefine.

[0112]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0113] In the example, the physical properties of a propylene system elastomer (I) and a denaturation propylene system elastomer were measured as follows.

(1) It asked using presentation 13 C-NMR.

(2) Limiting viscosity [eta]

It measured in 135 degrees C and a decalin.

[0114] (3) Molecular weight distribution (Mw/Mn)

Using GPC[ by Millipore Corp. ]-150C, it is the following, and made and measured. A separation column is TSK. GNH It is HT and column size is 600mm in the diameter of 27mm, and die length. Column temperature was made into 140 degrees C, and it was made to move to a mobile phase by part for 1.0cm<sup>3</sup>/, using 0.025 % of the weight (Takeda Chemical Industries make) of BHT(s) as o-dichlorobenzene (product made from the Wako Pure Chem industry), and an antioxidant. Making sample concentration into 0.1 mass %, a sample injection rate is 3 0.5cm. It carried out and the differential refractometer was used as a detector. As standard polystyrene, molecular weight is Mw<1000 and Mw>4x10<sup>6</sup>. A case uses the TOSOH CORP. make and is 1000<Mw<4x10<sup>6</sup>. The case used pressure chemical company make.

[0115] (4) Melting point (Tm)

After having put about 5mg of samples in the aluminum pan, carrying out the temperature up to 200 degrees C by part for 10-degree-C/and holding for 5 minutes at 200 degrees C, the temperature was lowered to the room temperature by part for 20-degree-C/, and it asked from the endoergic curve at the time of subsequently carrying out a temperature up by part for 10-degree-C/. Measurement used DSC[ by PerkinElmer, Inc. ]-7 mold equipment.

[0116] (5) Immediately after carrying out the pot press of the degree-of-crystallinity propylene system elastomer (I) at 200 degrees C using a 200mmx200mm (1mm in thickness) spacer, it cooled for 5 minutes under the load of 9.80MPa(s) with a 20-degree C cooling press, and asked by X diffraction measurement of a press sheet with a thickness of 1.0mm after one week.

[0117] Moreover, the bond strength of the test piece obtained using a denaturation propylene system elastomer as a primer and adhesives was measured as follows.

(6) Cross cut adhesion test (bond strength)

JIS After creating the test piece which attached the squares according to the approach of the cross cut adhesion test indicated by K5400 and sticking a Scotch tape (the Nichiban Co., Ltd. make, trade name) on the squares of a test piece, the number of the squares which this was made to pull and exfoliate in the 90-degree direction promptly, and did not exfoliate among the squares 100 was counted, and it considered as the index of bond strength.

[0118] (7) After putting in the break and making an edge exfoliate until it prepared the paint film to the peel strength test piece and the cutting edge reached 1cm width of face with the cutter cutting edge at the test piece (base

material), the edge of the paint film which exfoliated was pulled until the paint film exfoliated in the 180-degree direction the rate for 50mm/, and peel strength (heat-sealing reinforcement) was measured.

[0119] (8) After making the waterproof test piece immersed in underwater [ 40-degree C ] for 240 hours and drying it, the cross cut adhesion test (bond strength) and friction test of the above (6) and (7) were presented.

[0120] (Example 1)

50g of 3 and 1-butenes is taught to the 2l. autoclave which fully carried out the nitrogen purge for a hexane 950cm. (Polymerization) After carrying out the temperature up of the triisobutylaluminum to 1 millimol \*\*\*\* and 70 degrees C, A propylene and ethylene are supplied and it is made total pressure 0.69MPaG. Methyl aluminoxane 0.30 millimol, rac-dimethyl silylene-screw {1- (2-n-propyl-4-(9-phenan tolyl) indenyl)} zirconium dichloride is converted into Zr atom. 0.001 millimol \*\*\*\*, The polymerization was performed for 30 minutes, maintaining [ supplied a propylene and ethylene continuously so that a mole ratio might be set to 95:5, and ] total pressure at 0.69MPaG(s). After the polymerization, it deaerated, polymers were collected in a lot of methanols, and reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C for 12 hours.

[0121] The obtained polymer (propylene system elastomer) was 28.0g, and polymerization activity was 56kg and a polymer / millimol Zr-hr. this polymer — the derived unit from 1-butene — the derived unit from 15.3-mol % and ethylene — 15.1-mol % — it contained. Limiting viscosity [eta] was 2.40 dl/g. The physical properties of a polymer were shown in the 1st table.

[0122] (Denaturation) Next, propylene system elastomer 110g and toluene 350cm<sup>3</sup> 1000cm<sup>3</sup> with an agitator After putting into an autoclave and carrying out sufficient nitrogen purge, the temperature up was carried out to 130 degrees C, stirring, and it was made to dissolve completely. 8.8g (it dissolves in toluene 50cm<sup>3</sup>) of maleic anhydrides and dicumyl peroxide 2.4g (it dissolves in toluene 40cm<sup>3</sup>) were dropped over 4 hours, respectively, with said temperature maintained. It stirred after dropping termination for 3 hours with 130 degrees C, the post-reaction was performed, and the denaturation propylene system elastomer was obtained. The solution was cooled to the room temperature after reaction termination, the acetone was added to the solution, and the denaturation propylene system elastomer was deposited. After it repeated the denaturation propylene system elastomer which deposited and the acetone washed, it dried and the sample was obtained. The physical properties of a denaturation propylene system elastomer were shown in the 2nd table.

[0123] (Application 1) The obtained denaturation propylene system elastomer was dissolved in toluene, and the solution of 10% of solid content concentration was obtained. This solution was applied to aluminum foil using the bar coating machine, after being air-dry, it heated for 20 seconds in the air oven set to 200 degrees C, and the uniform transparent coating foil was produced. It heat sealed having constructed for 1 second and the pressure of 0.098MPa at 110-140 degrees C by the approach based on JISZ1707 in this coating foil and the polypropylene sheet (TOH CELLO #500 T-T), and the sample was obtained. 180-degree friction test of this sample was performed in ordinary temperature. The result was shown in the 3rd table.

[0124] (Application 2) After carrying out spraying spreading of the denaturation propylene system elastomer solution obtained again at the polypropylene sheet (J700, X708) washed by isopropyl alcohol, top coat (product made from Japanese BIKEMIKARU R-278) was applied to the sheet for cross cut adhesion tests so that desiccation thickness might be set to 30-40 micrometers, and it applied to the sheet for friction tests so that desiccation thickness might be set to 80-100 micrometers, and the paint film was formed. After drying for 10 minutes at a room temperature, it put into 100-degree C air oven, and processed by the ability having been burned for 30 minutes, and the sample was created. Measurement and waterproof evaluation of a cross cut adhesion test and peel strength were presented with this sample. The result was shown in the 4th table. In addition, J700 is gay polypropylene (grand polymer company make), and X708 is a rubber component content polypropylene constituent (grand polymer company make).

[0125] (Example 2)

(Polymerization) In the example 1 (polymerization), copolymerization of a propylene, 1-butene, and ethylene was performed like the example 1 except teaching 60g of 1-butenes. The obtained polymer (propylene system elastomer) was 24.1g, and polymerization activity was 48kg and a polymer / millimol Zr-hr. this polymer — the derived unit from 1-butene — the derived unit from 20.0-mol % and ethylene — 15.0-mol % — it contained. Limiting viscosity [eta] was 2.3 dl/g. The physical properties of a polymer were shown in the 1st table.

[0126] (Denaturation) Next, graft denaturation of a propylene system elastomer was performed by the same approach as an example 1 (denaturation). The physical properties of the obtained denaturation propylene system elastomer were shown in the 2nd table.

[0127] (Application 1) Using the obtained denaturation propylene system elastomer, it solution-ized like the example 1, the coating foil was obtained, and the sample was produced with heat sealing. Peel strength was measured like the example 1. The result was shown in the 3rd table.

[0128] (Application 2) Measurement and waterproof evaluation of a cross cut adhesion test and peel strength were presented with the sample which the denaturation propylene system elastomer solution obtained again was used, and also was obtained by painting like an example 1 (application 2). The result was shown in the 4th table.

[0129] (Example 1 of a comparison)

(Preparation of a titanium catalyst component) Anhydrous salt-ized magnesium 4.76g (50 millimol) and 2-ethylhexyl alcoholic 23.4cm<sup>3</sup> Deccan (150 millimol) 25cm<sup>3</sup> After heating for 2 hours and considering as a homogeneity solution at 130 degrees C, 1.11g (7.5 millimol) of phthalic anhydride was added, it is 130 degrees C, stirring mixing was carried out for further 1 hour, and phthalic anhydride was dissolved in this solution. Titanium-tetrachloride 200cm<sup>3</sup>

held at -20 degrees C after cooling the obtained homogeneity solution to a room temperature. Whole-quantity dropping was carried out over 1 hour in inside (1.8 millimol). When the temperature up of the concentration of mixed liquor was carried out to 110 degrees C over 4 hours after dropping termination and it amounted to 110 degrees C, diisobutyl phthalate 2.68cm<sup>3</sup> (12.5 millimol) were added, and it held to this temperature further for 2 hours, stirring. Then, the solid-state section is extracted by heat filtration, and it is the solid-state section 200cm<sup>3</sup>. After making it re-suspend in a titanium tetrachloride, the pyrogenetic reaction was again performed at 110 degrees C for 2 hours. It washed enough until it extracted the solid-state section by heat filtration again and the titanium compound of isolation was no longer detected by Deccan and the hexane in the washings at 110 degrees C after reaction termination. This obtained titanium catalyst component was saved as a hexane slurry. The presentations of this component were titanium 3.1 mass %, chlorine 56.0 mass %, magnesium 17.0 mass %, and diisobutyl phthalate 20.9 mass %.

[0130] (Polymerization) 500cm<sup>3</sup> It is 3 250cm<sup>3</sup> to a flask. It converted into the triisobutylaluminum of n-Deccan and 1.25 millimol, the diphenyldimethoxysilane of 0.15 millimol, and a titanium atom, and said titanium catalyst component of 0.025 millimols was put in. The temperature up was carried out to 70 degrees C, the hydrogen of the ethylene of 10dm<sup>3</sup> / time amount, the propylene of 120dm<sup>3</sup> / time amount, 1-butene of 80dm<sup>3</sup> / time amount, and 10dm(s)<sup>3</sup> / time amount was continuously introduced into the solvent under ordinary pressure, and the polymerization was performed for 30 minutes at 70 degrees C. The polymerization advanced in the state of the solution. Isobutyl alcohol was added, the polymerization was suspended, the whole-quantity deposit of the polymer was carried out into a lot of methanols, the vacuum drying was carried out at 120 degrees C overnight, and the 15g copolymer was obtained. A presentation and physical properties of a copolymer (propylene system elastomer) were shown in the 1st table.

[0131] (Denaturation) Next, graft denaturation of a propylene system elastomer was performed by the same approach as an example 1 (denaturation). The physical properties of the obtained denaturation propylene system elastomer were shown in the 2nd table.

[0132] (Application 1) Using the obtained denaturation propylene system elastomer, it solution-ized like the example 1, the coating foil was obtained, and the sample was produced with heat sealing. Peel strength was measured like the example 1. The result was shown in the 3rd table.

[0133] (Application 2) Measurement and waterproof evaluation of a cross cut adhesion test and peel strength were presented with the sample by which the denaturation propylene system elastomer solution obtained again was used, and also it might be painted like the example 1. The result was shown in the 4th table.

[0134] (Example 2 of a comparison) Except using a chlorine-based primer ("uni-urinal-stall" Q-240: Mitsui Chemicals, Inc. make) as a primer, the test piece was created like the example 1 (application 2), and evaluation was presented. It was shown in the 4th table of a result.

[0135]

第 1 表 (プロピレン系エラストマー)

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
プロピレン単位 (モル%)	69.6	65.0	68.2
1-ブテン単位 (モル%)	15.3	20.0	21.5
エチレン単位 (モル%)	15.1	15.0	10.3
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	2.4	2.3	2.0
分子量分布 ( $M_w/M_n$ )	2.1	2.2	5.1
融点 $T_m$ (°C)	72.2	64.5	78.3
結晶化温度 $C$ (°C)	33	31	31

[0136]



第 2 表 (変性プロピレン系エラストマー)

	実施例 1	実施例 2	実施例 1
変性量 (質量%)	1.9	2.0	1.8
$[\eta]$ (dl/g)	0.84	0.80	0.78
分子量分布 (Mw/Mn)	1.9	2.0	4.5
融点 (°C)	71.5	63.0	77.0
結晶化度 (%)	31	29	28

[0137]

第 3 表

ヒートシール強度 (g/15mm)				
ヒートシール温度 (°C)	110	120	130	140
実施例 1	680	860	1170	1650
実施例 2	790	900	1080	1400
比較例 1	550	600	600	650

[0138]

第 4 表

	ポリプロピレンシート	初期付着性		耐水付着性	
		基盤目	剥離強度	基盤目	剥離強度
実施例 1	J700	100	580	100	600
	X708	100	1200	100	1270
実施例 2	J700	100	580	100	600
	X708	100	1200	100	1270
比較例 1	J700	100	580	100	600
	X708	100	1200	100	1270
比較例 2	J700	100	580	100	600
	X708	100	1200	100	1270

[0139]

[Effect of the Invention] The denaturation propylene system elastomer used for this invention is a low-melt point

point, since the molecular weight distribution is using the narrow propylene system elastomer as the base, the adhesives obtained using this do not have stickiness of a paint film, it excels in low-temperature HIE seal nature, and a primer and a coating raw material have good adhesion with polyolefine. Moreover, since it is a non-chlorine system, it is a pollution-free mold coating agent without an environmental problem.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-311036  
(P2001-311036A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数(参考)
C 0 9 D 151/06		C 0 9 D 151/06	4 J 0 2 6
C 0 8 F 4/62		C 0 8 F 4/62	4 J 0 2 8
255/02		255/02	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D 4 J 0 4 0
// C 0 9 J 5/00		C 0 9 J 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-127054(P2000-127054)

(22) 出願日 平成12年4月27日(2000.4.27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 斎藤 忠雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 時田 卓

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望裕 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング剤

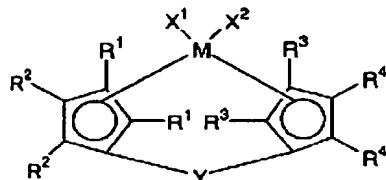
(57) 【要約】

【課題】 接着剤としては塗膜のべたつきがなく、低温ヒートシール性に優れ、プライマー、塗料原料としてはポリオレフィンと良好な密着性を示すコーティング剤の提供。

【解決手段】 1-ブテンがエチレンより多量になるように1-ブテンとエチレンを含有し、 $[\eta]$ が0.1~1.2 dl/gで、 $M_w/M_n$ が3以下のプロピレン系エラストマーに、極性モノマーを0.1~15質量%グラフト変性して得た変性プロピレン系エラストマーを有機溶剤に溶解または分散してなるコーティング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】極性モノマーによってグラフト変性されたプロピレン系エラストマーが、有機溶剤に溶解または分散してなるコーティング剤において、該変性プロピレン系エラストマーが、(1) (a) プロピレンから誘導される単位を50～93モル%、(b) 1-ブテンから誘導される単位を5～50モル、および(c) エチレンから誘導される単位を2～40モル%の割合で含有し、かつ1-ブテンから導かれる単位の割合がエチレンから導かれる単位の割合より多く、(2) 135℃、デカリン



... [I]

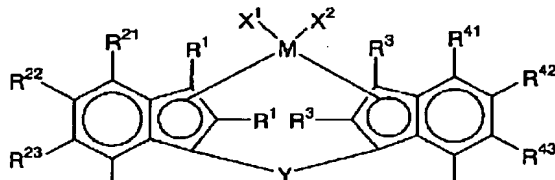
(Mは周期律表第IVa、VaおよびVIa族の遷移金属原子であり、  
R¹、R²、R³およびR⁴は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また互いに隣接する基の一部が結合して、それらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、  
X¹およびX²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、  
Yは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-

中で測定される極限粘度[η]が0.1～12dl/gであり、(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布(Mw/Mn)が3以下であるプロピレン系エラストマー(I)に、極性モノマーを0.1～15質量%グラフト変性したものであることを特徴とするコーティング剤。

【請求項2】プロピレン系エラストマー(I)が、  
[A] 式[I]で表される遷移金属化合物と、  
[化1]

O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N R⁵-、-P(R⁵)-、-P(O)(R⁵)-、-B R⁵-または-Al R⁵-[ただしR⁵は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基]である。)と、[B]  
[B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および[B-3] 遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレン、1-ブテンとエチレンを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤。

【請求項3】プロピレン系エラストマー(I)が、  
[A] 式[II]で表される遷移金属化合物と、  
[化2]



... [II]

(M、R¹、R³、X¹、X²およびYは、式[I]の定義と同じであり、R²¹～R²⁴およびR⁴¹～R⁴⁴は水素原子、ハロゲン原子、炭素数2～6のアルキル基または炭素数6～16のアリール基であり、このアルキル基またはアリール基はハロゲン原子または有機シリル基で置換されていてもよく、また隣接した置換基は環を形成していてもよい。)と、[B]  
[B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および[B-3] 遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレン、1-ブテンとエチレンを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とする請

求項1または請求項2に記載のコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非塩素系コーティング剤に関するものであり、より詳細には塗料、プライマー、接着剤として有用なコーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】難接着性のポリプロピレンとアルミニウム等の金属との接着剤として、変性ポリプロピレンの樹脂分散物が提案されている(特開昭63-12651号公報)。しかし、これはヒートシール温度が高いという欠点があった。

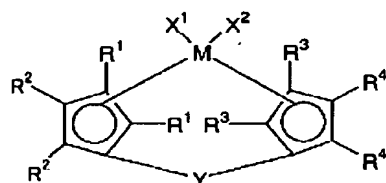
【0003】本発明者らは、この樹脂分散物のヒートシール温度を下げるために、(a) 示差熱分析で測定した融点が、120℃以上160℃以下、(b) X線回折法により測定した結晶化度が50%以上70%未満、

(c) 極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.3 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、(d) 不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量が、0.1~10重量%である、不飽和カルボン酸またはその無水物が一部もしくは全部グラフトされた変性ポリプロピレンを、炭化水素系溶剤に固体状態で分散した樹脂分散物を常温で蒸発乾固して得られる変性ポリプロピレンの粉体が、塗料や接着剤として有用であることを提案した(特開平3-91514号公報)。

【0004】本発明者らは、さらにヒートシール温度を下げるために、変性ポリプロピレンとして、示差熱分析で測定した融点が100℃未満の、プロピレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンからなるプロピレン系エラストマーを使用することを提案した(特開平4-363372号公報)。

【0005】前記低融点のプロピレン系エラストマーは、固体状チタンとアルキルアルミニウムとからなる固体状チタン系触媒を用いて製造されるが、一般的に分子量分布が広く、塗膜にした場合にべたつく等の問題点があった。

【0006】一方、ポリオレフィン、特にポリプロピレン塗装用プライマーあるいは塗料として、ポリプロピレンとの良好な密着性に加えて、ポリプロピレンの融点以下の温度で成膜可能な点から、主に塩素化ポリプロピレンおよびその変性物が使用されてきた。しかしながら、近年環境問題の高まりから、製造時または廃棄処理時の作業環境を損なう塩素系化合物の使用は好まれず、またポリオレフィン成形品をリサイクルする際の分別の困難性、粉塵中の塩素化合物混入の問題もあった。



(Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属原子であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また互いに隣接する基の一部が結合して、それらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 $X^1$  および  $X^2$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲ

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような問題点を解決することを目的としており、具体的には接着剤としては、塗膜のべたつきがなく、特に低温ヒートシール性に優れ、プライマー、塗料原料としては非塩素系でありながら、ポリプロピレン等のポリオレフィンと良好な密着性を有する変性プロピレン系エラストマーを含有するコーティング剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のコーティング剤は、極性モノマーのグラフト変性プロピレン系エラストマーと有機溶剤から構成される。すなわち、本発明のコーティング剤は、極性モノマーによってグラフト変性されたプロピレン系エラストマーが、有機溶剤に溶解または分散してなるコーティング剤において、

【0009】変性プロピレン系エラストマーが、(1)

(a) プロピレンから誘導される単位を50~93モル%、(b) 1-ブテンから誘導される単位を5~50モル、および(c) エチレンから誘導される単位を2~40モル%の割合で含有し、かつ1-ブテンから誘導される単位の割合がエチレンから誘導される単位の割合より多く、(2) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ であり、(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布(Mw/Mn)が3以下であるプロピレン系エラストマー(I)に、極性モノマーを0.1~15質量%グラフト変性したものであることを特徴とするコーティング剤である。

【0010】好ましい本発明は、プロピレン系エラストマー(I)が、[A] 式[I]で表される遷移金属化合物と、

【化3】

ン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>5</sup>-、-P(R<sup>5</sup>)-、-P(O)(R<sup>5</sup>)-、-BR<sup>5</sup>-または-AIR<sup>5</sup>-[ただしR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基]である。)と、

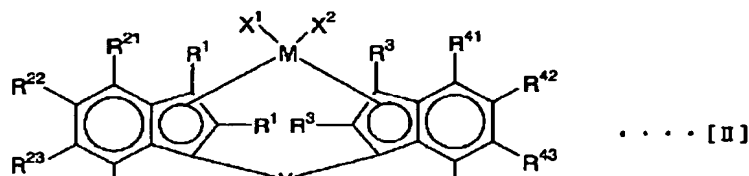
【0011】[B] [B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および[B-3] 遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロ

ピレン、1-ブテンとエチレンを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とするコーティング剤である。

【0012】また、好ましい本発明は、プロピレン系エ

ラストマー (I) が、[A] 式 [II] で表される遷移金属化合物と、

【化4】



(M, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> および Y は、式 [I] の定義と同じであり、R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup> および R<sup>41</sup>~R<sup>44</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 2~6 のアルキル基または炭素数 6~16 のアリール基であり、このアルキル基またはアリール基はハロゲン原子または有機シリル基で置換されていてもよく、また隣接した置換基は環を形成していてもよい。) と、

【0013】[B] [B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および [B-3] 遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレン、1-ブテンとエチレンを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とするコーティング剤である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の変性プロピレン系エラストマーは、下記するプロピレン系エラストマー (I) に、極性モノマーをグラフト変性して得られたものである。

【0015】(1) 組成

プロピレン系エラストマー (I) は、(a) プロピレンから誘導される単位を 50~93 モル%、好ましくは 60~90 モル%、より好ましくは 70~90 モル%の割合で、(b) 1-ブテンから誘導される単位を 5~50 モル%、好ましくは 7~40 モル%、より好ましくは 10~35 モル%の割合で、(c) エチレンから誘導される単位を 2~40 モル%、好ましくは 5~35 モル%、より好ましくは 7~30 モル%の割合で含有し、かつ (b) 1-ブテンから誘導される単位の割合が、(c) エチレンから誘導される単位の割合より多い。プロピレン系エラストマー (I) は、前記 3 成分の他に、さらに別種のアレフィンから誘導される単位を、例えば、10

モル%以下の少量含んでいてもよい。

【0016】(2) 極限粘度 [η]

プロピレン系エラストマー (I) の 135℃、デカリン中で測定される極限粘度 [η] は、0.1~12 dl/g、好ましくは 0.3~10 dl/g、より好ましくは 0.5~8 dl/g である。

【0017】(3) 分子量分布 (Mw/Mn)

プロピレン系エラストマー (I) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求められる分子量分布 (Mw/Mn) は 3 以下であり、好ましくは 1.5~3.0、より好ましくは 1.5~2.5 である。

【0018】(4) 融点 T<sub>m</sub>

プロピレン系エラストマー (I) の示差走査型熱量計によって求められる融点 T<sub>m</sub> は、好ましくは 100℃ 以下であり、より好ましくは 85℃ 以下である。融点が測定できないものであってもよい。

【0019】(5) 結晶化度

プロピレン系エラストマー (I) の X 線回折法によって測定された結晶化度は 60% 以下、好ましくは 45% 以下である。

【0020】プロピレン系エラストマー (I) は、

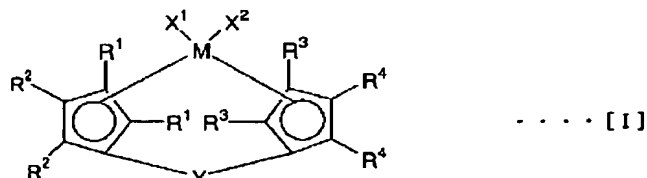
[A] 式 [I] で示される遷移金属化合物と、[B]

[B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物および [B-3] 前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレン、1-ブテンとエチレンを共重合させることにより製造される。

【0021】遷移金属化合物 [A] は一般式 [I] で示される。

【0022】

【化5】



【0023】M は周期律表第 IVa、V a および VI a 族の

遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコ

ニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0024】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また互いに隣接する基の一部が結合して、それらの基が結合する炭素原子とともに環を形成しているもよい。なおそれぞれ、2個ずつ表示された  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、これらが結合して環を形成する際に同一記号同士で結合することが好ましいことを示しており、たとえば  $R^1$  と  $R^1$  とが結合して環を形成することが好ましいことを示している。

【0025】 $R^1$  としては、水素原子、メチル基、炭素数2～6の炭化水素基、アリール基などが好ましく、特にメチル基、炭素数2～6の炭化水素基が好ましい。 $R^2$  および  $R^4$  としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。 $R^3$  としては、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されているもよい炭化水素基が好ましく、中でも炭素数3～20の2級または3級アルキル基、またはアリール基が好ましい。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 3-ジメチルブチル、イソペンチル、*t*-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、イソヘキシル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルエチルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0027】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基および縮環基の水素原子がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基で置換された基などが挙げられる。さらに炭化水素基がハロゲン原子で

置換されているもよい。

【0028】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基が挙げられる。

【0029】酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0030】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンジルスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート、トリフルオロメタンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0031】窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0032】リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。

【0033】 $X^1$  および  $X^2$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的な原子または基として、 $R^1 \sim R^4$  で記載したものと同様なものが挙げられる。

【0034】 $Y$  は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ

含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)$

$(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$ 〔ただし $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基〕である。

【0035】2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1, 2-エチレン、ジメチル-1, 2-エチレン、1, 2-トリメチレン、1, 4-テトラメチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1, 2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。またクロロメチレンなどの前記炭素数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。

【0036】2価のケイ素含有基としては、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(イソプロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1, 2-ジシリル、テトラフェニル-1, 2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などが挙げられる。

【0037】2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含

有基置換基としては、それぞれ前記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した化合物が挙げられる。これらのうち、好ましいのは2価のケイ素含有基であり、特に好ましいのは、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンである。

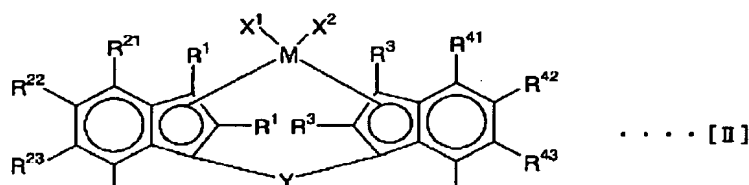
【0038】次に式〔I〕で表される遷移金属化合物

〔A〕を例示する。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ネオペンチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0039】式〔I〕で表される遷移金属化合物〔A〕のうち、式〔2〕で示されるものが好ましい。

【0040】

〔化6〕



【0041】(M、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^{24}$ 、 $X^2$ およびYは、式〔I〕の定義と同じであり、 $R^{21} \sim R^{24}$ および $R^{41} \sim R^{44}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数2~6のアルキル基または炭素数6~16のアリール基であり、このアルキル基またはアリール基はハロゲン原子または有機シリル基で置換されていてもよく、また隣接した置換基は環を形成していてもよい。)

【0042】具体例として、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジメチルジルコニウム、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジフェニルジルコニウム、rac-エチレンビス(1-インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、rac-エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、

rac-エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、rac-エチレンビス{1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドリンデニル)}ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0043】また、rac-ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2, 7-ジメチル-





【0049】また、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジプロミド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムクロリドSO<sub>2</sub>Me、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムクロリドOSO<sub>2</sub>Me、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムモノクロリドモノ(トリフルオロメ

【0050】また、rac-メチレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジクロリド、rac-エチレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジイソプロピルシリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (n-ブチル) シリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

-8-



セニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ペンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-イソブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-n-ヘキシル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0056】また、rac-メチルフェニルシリレンビ

ス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (4-ピフェリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } などが例示される。

【0057】さらに、rac-メチレンビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス {1- (2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレンエチレンビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレンエチレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレンエチレンビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレンビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレンビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレンビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレンビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0058】本発明においては、前記化合物において、ジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンに置き換えた遷移金属化合物[A]を用いることもできる。遷移金属化合物[A]は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型または

S型を用いることもできる。遷移金属化合物 [A] を組み合わせて使用することもできる。

【0059】本発明においては、遷移金属化合物 [A] を活性化させ得る化合物 [B] (以下成分 [B] ともしう) として、[B-1] 有機アルミニウム化合物、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および [B-3] 前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0060】本発明において用いられる [B-1] 有機アルミニウム化合物は、例えば下記式 [III] で示される。

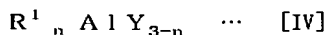


( $R^1$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

【0061】式 [III] において、 $R^1$  は炭素数1~12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0062】有機アルミニウム化合物 [B-1] としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが例示される。

【0063】また有機アルミニウム化合物 [B-1] として、下記式 [IV] で示される化合物を用いることもできる。



( $R^1$  は前記と同じであり、Yは $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3$ 基、 $-OAlR^4$ 基、 $-NR^5$ 基、 $-SiR^6$ 基

または $-N(R^7)AlR^8$ 基であり、nは1~2であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^8$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^5$  は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$  および  $R^7$  はメチル基、エチル基などである。)

【0064】具体的には、下記の化合物が例示される。

(1)  $R^1_n Al (OR^2)_{3-n}$  で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(2)  $R^1_n Al (OSiR^2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  $Et_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiEt_3)$  など、(3)  $R^1_n Al (OAlR^4)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl (iso-Bu)_2$  など、(4)  $R^1_n Al (NR^5)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $Me_2AlNEt_2$ 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN (SiMe_3)_2$  など、(5)  $R^1_n Al (SiR^6)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$  など、(6)  $R^1_n Al (N(R^7)AlR^8)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $Et_2AlN (Me) AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN (Et) Al (iso-Bu)_2$  などが挙げられる。

【0065】これらのうちでは、式  $R^1_3Al$ 、式  $R^1_n Al (OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al (OAlR^4)_{3-n}$  で示される化合物が好ましく、 $R^1$  がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0066】これらを組合わせて用いることもできる。本発明で用いられる [B-2] 有機アルミニウム化合物では、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0067】アルミノキサンは、例えば、下記の方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば、塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、直接、水や氷や水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物

に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0068】なおアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された前記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留により除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0069】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、前記有機アルミニウム化合物[B-1]として示したものと同様なものが挙げられる。具体的には、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロヘキシルアルミニウムが特に好ましい。有機アルミニウム化合物[B-1]を2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0070】アルミノキサンの製造に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは前記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ、塩素化物、臭素化物などが挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0071】また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0072】このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付きG-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行い、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50cm<sup>3</sup>を用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(×ミリモル)を測定することにより求められる(×%)。

【0073】本発明において、オレフィン重合用触媒を形成する際に用いられる遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[B-3]としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0074】具体的に、ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、MgCl<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが挙げられる。

【0075】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0076】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド7-カルバウンデカ)ボレートなどが挙げられる。

【0077】これらは2種以上組み合わせて用いることもできる。本発明では、遷移金属化合物[A]を活性化し得る化合物[B]として、前記のような成分[B-1]、[B-2]および[B-3]を組み合わせ使用することもできる。

【0078】オレフィン重合用触媒は、前記の遷移金属化合物[A]および成分[B]を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0079】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

【0080】これら各成分から触媒を調製するに際して、遷移金属化合物[A]は、約10<sup>-5</sup>~10<sup>-2</sup>モル/m<sup>3</sup>(重合容積)、好ましくは10<sup>-4</sup>~5×10<sup>-3</sup>モル/m<sup>3</sup>の量で用いることが望ましい。

【0081】成分[B]として[B-1]および/または[B-2]が用いられる場合には、遷移金属化合物[A]の遷移金属に対する成分[B]中のアルミニウの原子比(Al/遷移金属)で、通常10~10000、好ましくは20~5000の量で用いられる。この[B-1]と[B-2]とが併用されるときには、[B-1]中のアルミニウの原子比[Al-1]と[B-2]中のアルミニウの原子比[Al-2]の原子比[Al-1

1) / [A1-2] が 0.02~3、さらに 0.05~1.5 となる量で用いられることが望ましい。

【0082】また成分[B]として[B-3]が用いられる場合には、遷移金属化合物[A]と成分[B-3]とのモル比([A]/[B-3])で、通常 0.01~10、好ましくは 0.01~5 の量で用いられる。

【0083】前記各成分は、重合器中で接触させてもよいし、予め接触混合してから重合器に添加してもよい。予め接触させる場合には、各成分は、通常 -50~150℃、好ましくは -20~120℃ の温度で、1分~50時間、好ましくは 5分~25時間接触させることができる。また接触時には、混合温度を変化させてもよい。

【0084】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、前記成分[A]および[B]の少なくともいずれかが顆粒状ないしは微粒子状固体(担体)に担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0085】担体は、無機担体であっても有機担体であってもよい。無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などを用いることができる。有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数 2~14 の  $\alpha$ -オレフィン、もしくはスチレン、ビニルシクロヘキサンを主成分とする重合体または共重合体などを用いることができる。

【0086】また本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、前記の各触媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を調製してから用いることもできる。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィン類が用いられるが、これらと他のオレフィンとを組合わせて用いることもできる。

【0087】なお本発明では、オレフィン重合用触媒を調製する際して、前記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、例えば、触媒成分としての水なども含むことができる。

【0088】本発明のプロピレン系エラストマーは、前記のようなオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとエチレンを、最終的に前記の組成比になるように共重合させることによって製造することができる。

【0089】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれによっても実施できる。液相重合法では前述した触媒調製の際に用いた不活性炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0090】重合を懸濁重合法により実施する際には、-50~100℃、好ましくは 0~90℃ の温度で、また溶液重合により実施する際には、0~250℃、好ましくは 20~200℃ の温度で行なう。気相重合により実施する際には、0~120℃、好ましくは 20~10

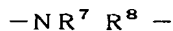
0℃ の温度、常圧~9.80MPa、好ましくは常圧~4.9MPa の圧力下で行なう。

【0091】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれによっても可能である。さらに、重合条件が異なる2段以上に分けて重合を行なうこともできる。得られるプロピレン系エラストマーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0092】本発明において、変性プロピレン系エラストマーを得るために、プロピレン系エラストマーに極性モノマーをグラフト変性する。極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸、その無水物およびその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル等を挙げることができるが、不飽和カルボン酸およびその無水物が特に好ましい。

【0093】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロヘキサノイルオキシ)エチルアクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、および10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン1,4-ジオール、グリセリンモノアルコール等を挙げることができる。

【0094】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で表されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。



( $R^7$  は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $R^8$  は、水素原子、炭素数 1~12、好ましくは炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 8~12、好ましくは 6~9 のシクロアルキル基である。なお、前記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有しても良い。)

【0095】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メ

タ) アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノメチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体、p-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどのイミド類を挙げることができる。

【0096】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合基およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、あるいはマレイン酸、フマル酸、クロトン酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンドーシスービスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸(ナジック酸<sup>TM</sup>)、エンドーシスービスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸(メチルナジック酸<sup>TM</sup>)等の不飽和ジカルボン酸のモノグリシジルエステル(モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1~12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを挙げることができる。

【0097】不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(例えば、酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)を挙げることができる。

【0098】これらの誘導体としては、例えば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-

2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。

【0099】ビニルエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサカルボン酸ビニルなどを挙げることができる。

【0100】極性モノマーは単独あるいは複数で使用することができる。また、極性モノマーはプロピレン系エラストマー(I)に対し、0.1~15モル%、好ましくは0.5~10モル%グラフト変性される。

【0101】プロピレン系エラストマー(I)に、極性モノマーから選ばれる少なくとも1種の極性モノマーをグラフト変性させる方法として、種々の方法を挙げることができる。例えば、プロピレン系エラストマー(I)を有機溶媒に溶解し、極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を添加して加熱、攪拌してグラフト変性させる方法、プロピレン系エラストマー(I)を加熱熔融して、得られる溶融物に極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト変性させる方法、プロピレン系エラストマー(I)、極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を予め混合し、得られる混合物を押出機に供給して加熱混練しながらグラフト変性させる方法、プロピレン系エラストマー(I)に、極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、プロピレン系エラストマー(I)が溶解しない最高の温度まで加熱し、グラフト変性させる方法などを挙げることができる。

【0102】グラフト変性温度は、50℃以上、特に80~200℃であるのが好ましく、反応時間は1~10時間程度である。反応方式は、回分式、連続式のいずれでもよいが、グラフト変性を均一に行なうためには回分式の方が好ましい。

【0103】ラジカル重合開始剤を使用してグラフト変性を行う場合、該重合開始剤は、プロピレン系エラストマー(I)と極性モノマーとの反応を促進するものであれば何でもよいが、有機ペルオキシド、特に、有機ペルエステルが好ましい。

【0104】具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペ-



ルオキシ) ヘキシノ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシド) ヘキサン、t-ブチルペンゾエート、t-ブチルペルフェニルアセテート、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペル-s-オクトエート、t-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびt-ブチルペルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、例えば、アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリルが挙げられる。

【0105】これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシノ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、1, 4-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0106】ラジカル重合開始剤は、プロピレン系エラストマー (I) 100重量部に対して、好ましくは0.001~10重量部程度の量で使用される。グラフト変性は前記の通り、有機溶剤中、または無溶媒で行うことができるが、本発明においては変性プロピレン系エラストマーを有機溶剤に溶解した組成物を接着剤などとして使用するので、有機溶剤中で反応した場合はそのまま、またはさらに同種または他種の有機溶剤を加え、有機溶剤を用いずにグラフト変性を行った場合には、改めて有機溶剤を添加してグラフト生成物を溶解し、接着剤などとする。

【0107】グラフト変性時または変性後に加えて、接着剤などを形成させるための有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノールなどのアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどのセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチルなどのエステル類、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。この中では、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン類が好ましい。これらは1種単独でも2種以上組み合わせてもよい。

【0108】変性プロピレン系エラストマーを含有するコーティング剤の濃度は、変性プロピレン系エラストマーおよび溶媒の種類によっても異なるが、固形分濃度で3~50質量%、B型粘度計による溶液粘度で5~4×

10<sup>3</sup> mPa・s程度とするのが、接着工程における作業性の点で好ましい。

【0109】本発明のコーティング剤には、発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の顔料、充填剤、安定剤、その他の配合剤を任意に配合することができる。

【0110】本発明のコーティング剤を製造するには、変性プロピレン系エラストマーを、溶媒に混合すればよいが、変性プロピレン系エラストマーが溶媒に溶解しない場合には、微細な粒子にして分散させることが好ましい。すなわち、変性プロピレン系エラストマーを溶媒に加えた後、加熱し完全に溶解させ、ついで該溶液を冷却し、変性プロピレン系エラストマーを微粒化して析出させる。予め60~100℃で析出するように溶媒組成を設定し、この間の平均冷却速度を1~20℃/時間、好ましくは2~10℃/時間に調節することが重要である。あるいは親溶媒にのみ溶解し、親溶媒に対する析出が終了した後に貧溶媒を加えて、さらに析出を行ってもよい。

【0111】本発明のコーティング剤は、金属同士、ポリオレフィン同士、あるいは金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール剤として、優れた接着および密着性能を示すため、特にPTP包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマー原料としても有効に使用される。

【0112】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0113】実施例において、プロピレン系エラストマー (I) および変性プロピレン系エラストマーの物性は下記のように測定した。

(1) 組成

<sup>13</sup>C-NMRを利用して求めた。

(2) 極限粘度 [η]

135℃、デカリン中で測定した。

【0114】(3) 分子量分布 (Mw/Mn)

ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径27mm、長さ600mmである。カラム温度を140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業製) および酸化防止剤としてBHT (武田薬品工業製) 0.025重量%を用い、1.0cm<sup>3</sup>/分で移動させた。試料濃度は0.1質量%とし、試料注入量は0.5cm<sup>3</sup>とし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとして、分子量がMw<1000およびMw>4×10<sup>6</sup>の場合は東ソー社製を用い、1000<Mw<4×10<sup>6</sup>の場合はブレッシャーケミカル社製を用いた。

【0115】(4) 融点 (Tm)

試料約5mgをアルミパンに詰め、10℃/分で200

℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、20℃/分で室温まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。測定は、パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用いた。

#### 【0116】(5) 結晶化度

プロピレン系エラストマー(1)を200mm×200mm(厚さ1mm)のスペーサーを用いて、200℃でポットプレスした直後、20℃の冷却プレスで9.80MPaの荷重下に5分間冷却し、1週間後に、厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

【0117】また変性プロピレン系エラストマーをプライマー、接着剤として用いて得た試験片の接着強度は下記のように測定した。

#### (6) 基盤目試験(接着強度)

JIS K5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて、基盤目を付けた試験片を作成し、セロテープ(ニチバン社製、商品名)を試験片の基盤目上に張り付けた後、これを速やかに90°の方向に引張って剥離させ、基盤目100の内で剥離されなかった基盤目の数を数え、接着強度の指標とした。

#### 【0118】(7) 剥離強度

試験片に塗膜を調製し、1cm幅にカッター刃で試験片(基材)に刃が到達するまで切れ目を入れ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50mm/分の速度で180°の方向に塗膜が剥離するまで引張って剥離強度(ヒートシール強度)を測定した。

#### 【0119】(8) 耐水性

試験片を40℃の水中に240時間浸漬させ、乾燥させた後、前記(6)、(7)の基盤目試験(接着強度)および剥離試験に供した。

#### 【0120】(実施例1)

(重合) 充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、ヘキサンを950cm<sup>3</sup>、1-ブテンを50g仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンとエチレンとを供給して全圧0.69MPaGにし、メチルアルミノキサン0.30ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001ミリモル加え、プロピレンとエチレンとをモル比が95:5となるように連続的に供給して全圧を0.69MPaGに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。

【0121】得られたポリマー(プロピレン系エラストマー)は28.0gであり、重合活性は56kg・ポリマー/ミリモルZr・hrであった。このポリマーは、1-ブテンからの誘導単位を15.3モル%、エチレンからの誘導単位を15.1モル%含有していた。極限粘度[η]は2.40dl/gであった。ポリマーの物性

を第1表に示した。

【0122】(変性) 次に、プロピレン系エラストマー110gおよびトルエン350cm<sup>3</sup>を攪拌機付きの1000cm<sup>3</sup>のオートクレーブに入れ、充分な窒素置換をした後、攪拌しながら130℃に昇温し、完全に溶解させた。前記温度を保ったまま、無水マレイン酸8.8g(トルエン50cm<sup>3</sup>に溶解)とジクミルパーオキサイド2.4g(トルエン40cm<sup>3</sup>に溶解)をそれぞれ4時間かけて滴下した。滴下終了後、130℃のまま3時間攪拌し、後反応を行い変性プロピレン系エラストマーを得た。反応終了後、溶液を室温まで冷却し、溶液にアセトンを加えて変性プロピレン系エラストマーを析出させた。析出した変性プロピレン系エラストマーを繰り返しアセトンで洗浄した後、乾燥し、試料を得た。変性プロピレン系エラストマーの物性を第2表に示した。

【0123】(応用1) 得られた変性プロピレン系エラストマーをトルエンに溶解し、固形分濃度10%の溶液を得た。該溶液をバーコーターを用いてアルミ箔に塗布し、風乾した後、200℃にセットしたエアオープン中で20秒間加熱し、均一透明な塗工箔を作製した。該塗工箔とポリプロピレンシート(東セロ#500T-T)をJIS Z1707に準拠した方法により110~140℃で1秒間、0.098MPaの圧力を懸けてヒートシールし、試料を得た。該試料の180°剥離試験を常温で行った。結果を第3表に示した。

【0124】(応用2) また得られた変性プロピレン系エラストマー溶液を、イソプロピルアルコールで洗浄したポリプロピレンシート(J700, X708)に噴霧塗布した後、上塗り塗料(日本ビーケミカル社製 R-278)を、基盤目試験用シートには乾燥膜厚が30~40μmになるように塗布し、また、剥離試験用シートには乾燥膜厚が80~100μmになるように塗布して塗膜を形成した。室温で10分間乾燥した後、100℃のエア・オープンに入れ、30分間焼き付け処理を行い試料を作成した。該試料を基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水性の評価に供した。結果を第4表に示した。なお、J700はホモポリプロピレン(グランドポリマー社製)で、X708はゴム成分含有ポリプロピレン組成物(グランドポリマー社製)である。

#### 【0125】(実施例2)

(重合) 実施例1(重合)において、1-ブテンを60g仕込む以外は、実施例1と同様に、プロピレン、1-ブテンとエチレンの共重合を行なった。得られたポリマー(プロピレン系エラストマー)は24.1gであり、重合活性は48kg・ポリマー/ミリモルZr・hrであった。このポリマーは、1-ブテンからの誘導単位を20.0モル%、エチレンからの誘導単位を15.0モル%含有していた。極限粘度[η]は2.3dl/gであった。ポリマーの物性を第1表に示した。

【0126】(変性) 次に、実施例1(変性)と同様な

方法で、プロピレン系エラストマーのグラフト変性を行った。得られた変性プロピレン系エラストマーの物性を第2表に示した。

【0127】（応用1）得られた変性プロピレン系エラストマーを用い、実施例1と同様に溶液化し、塗工箔を得、ヒートシールにより試料を作製した。実施例1と同様に剥離強度を測定した。結果を第3表に示した。

【0128】（応用2）また得られた変性プロピレン系エラストマー溶液を用いた他は、実施例1（応用2）と同様に塗装を行い、得られた試料を基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水性の評価に供した。結果を第4表に示した。

【0129】（比較例1）

（チタン触媒成分の調製）無水塩化マグネシウム4.76g（50ミリモル）、2-エチルヘキシルアルコール23.4cm<sup>3</sup>（150ミリモル）デカン25cm<sup>3</sup>を130℃で、2時間加熱して均一溶液とした後、該溶液に無水フタル酸1.11g（7.5ミリモル）を添加し、130℃で、さらに1時間攪拌混合し、無水フタル酸を溶解させた。得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200cm<sup>3</sup>（1.8ミリモル）中に1時間にわたって全量滴下した。滴下終了後、混合液の濃度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達した時に、ジイソブチルフタレート2.68cm<sup>3</sup>（12.5ミリモル）を添加し、さらに、攪拌しながら2時間同温度に保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取し、固体部を200cm<sup>3</sup>の四塩化チタンで再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行なった。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃でデカンおよびヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで、十分洗浄した。得られた該チタン触媒成分をヘキサンスラリーとして保存した。該成分の組成はチタン3.1質量%、塩素56.0質量%、マグネシウム17.0質量%

およびジイソブチルフタレート20.9質量%であった。

【0130】（重合）500cm<sup>3</sup>のフラスコに250cm<sup>3</sup>のn-デカン、1.25ミリモルのトリイソブチルアルミニウム、0.15ミリモルのジフェニルジメトキシシラン、チタン原子に換算して0.025ミリモルの前記チタン触媒成分を入れた。70℃に昇温し、10dm<sup>3</sup>/時間のエチレン、120dm<sup>3</sup>/時間のプロピレン、80dm<sup>3</sup>/時間の1-ブテンおよび10dm<sup>3</sup>/時間の水素を常圧下で溶媒中に連続的に導入し、70℃で30分間重合を行なった。重合は溶液状態で進行した。イソブチルアルコールを加えて重合を停止し、大量のメタノール中にポリマーを全量析出させ、120℃で一晩真空乾燥し、15gの共重合体を得た。共重合体（プロピレン系エラストマー）の組成および物性を第1表に示した。

【0131】（変性）次に、実施例1（変性）と同様な方法で、プロピレン系エラストマーのグラフト変性を行った。得られた変性プロピレン系エラストマーの物性を第2表に示した。

【0132】（応用1）得られた変性プロピレン系エラストマーを用い、実施例1と同様に溶液化し、塗工箔を得、ヒートシールにより試料を作製した。実施例1と同様に剥離強度を測定した。結果を第3表に示した。

【0133】（応用2）また得られた変性プロピレン系エラストマー溶液を用いた他は、実施例1と同様に塗装を行い得られた試料を基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水性の評価に供した。結果を第4表に示した。

【0134】（比較例2）プライマーとして塩素系プライマー（“ユニストール”Q-240：三井化学社製）を用いる以外は実施例1（応用2）と同様に試験片を作成し、評価に供した。結果第4表に示した。

【0135】

第 1 表 (プロピレン系エラストマー)

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
プロピレン単位 (モル%)	69.6	65.0	68.2
1-ブテン単位 (モル%)	15.3	20.0	21.5
エチレン単位 (モル%)	15.1	15.0	10.3
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	2.4	2.3	2.0
分子量分布 (Mw/Mn)	2.1	2.2	5.1
融点 T <sub>m</sub> (°C)	72.2	64.5	78.3
結晶化温度 C (°C)	33	31	31

【0136】

第 2 表 (変性プロピレン系エラストマー)

	実施例 1	実施例 2	実施例 1
変性量 (質量%)	1.9	2.0	1.8
$[\eta]$ (dl/g)	0.84	0.80	0.78
分子量分布 (Mw/Mn)	1.9	2.0	4.5
融点 (°C)	71.5	63.0	77.0
結晶化度 (%)	31	29	28

【0137】

第 3 表

ヒートシール強度 (g/15mm)				
ヒートシール温度 (°C)	110	120	130	140
実施例 1	680	860	1170	1650
実施例 2	790	900	1080	1400
比較例 1	550	600	600	650

【0138】

第 4 表

	ポリプロ ピレンシ ート	初期付着性		耐水付着性	
		舂盤目	剥離強度	舂盤目	剥離強度
実施例 1	J 7 0 0	1 0 0	5 8 0	1 0 0	6 0 0
	X 7 0 8	1 0 0	1 2 0 0	1 0 0	1 2 7 0
実施例 2	J 7 0 0	1 0 0	5 8 0	1 0 0	6 0 0
	X 7 0 8	1 0 0	1 2 0 0	1 0 0	1 2 7 0
比較例 1	J 7 0 0	1 0 0	5 8 0	1 0 0	6 0 0
	X 7 0 8	1 0 0	1 2 0 0	1 0 0	1 2 7 0
比較例 2	J 7 0 0	1 0 0	5 8 0	1 0 0	6 0 0
	X 7 0 8	1 0 0	1 2 0 0	1 0 0	1 2 7 0

【0139】

【発明の効果】本発明に使用される変性プロピレン系エラストマーは、低融点で、分子量分布が狭いプロピレン系エラストマーをベースにしているので、これを用いて

得られる接着剤は、塗膜のべたつきがなく、低温ヒーエシール性に優れ、プライマー、塗料原料は、ポリオレフィンとの密着性が良好である。また非塩素系なので、環境問題がない、無公害型コーティング剤である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 J 151/06

識別記号

F I  
C 0 9 J 151/06

ターマコード (参考)

Fターム(参考) 4J026 AA12 AA13 AA14 AC32 AC34  
AC36 BA08 BA12 BA19 BA20  
BA25 BA29 BA30 BA32 BA33  
BA34 BA36 BA39 BA41 BA44  
BA50 BB01 BB02 DA02 DA03  
DA05 DA08 DA10 DA17 DA19  
DB02 DB05 DB09 DB15 DB32  
GA10

4J028 AA01A AB01A AC01A AC20A  
AC28A AC31A AC39A AC41A  
AC42A AC44A BA00A BA01B  
BA02B BA03B BB00A BB01B  
BB02B BC12B BC13B BC15B  
BC16B BC17B BC19B BC24B  
BC25B BC28B BC29B CA16B  
CA24B CA27A CA27B CA28A  
CA28B CA32C CB07A CB07B  
CB09A CB09B DA01 DA02  
DA03 EA01 EB02 EB04 EB05  
EC04 FA01 FA02 FA04 FA07  
FA09 GA04 GA06 GA18 GA19

4J038 CB091 CP031 CP041 GA03  
GA07 GA09 GA12 JA01 JA07  
JA17 JA32 JA53 JA66 JB16  
KA06 MA09 MA10 MA12 MA13  
MA14 MA15 NA12 NA27 PA18  
PC02 PC08

4J040 DA111 DL041 DL061 GA03  
GA05 GA07 GA11 GA12 GA13  
JA01 KA23 LA01 LA02 LA08  
MA02 MA10 MB09 MB13 NA08  
QA01